

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-346946
(P2000-346946A)

(43) 公開日 平成12年12月15日 (2000. 12. 15)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 1 T 1/04

識別記号

F I

G 0 1 T 1/04

テマコード* (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-43132(P2000-43132)

(22) 出願日 平成12年2月21日 (2000. 2. 21)

(31) 優先権主張番号 特願平11-91072

(32) 優先日 平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(71) 出願人 000232922

日油技研工業株式会社

埼玉県川越市市場新町21番地2

(72) 発明者 鏡木 良招

静岡県清水市入江1丁目3番6号 株式会

社巴川製紙所情報メディア事業部内

(74) 代理人 100088306

弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

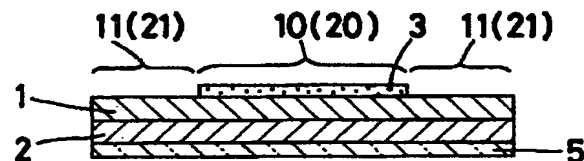
(54) 【発明の名称】 放射線照射量履歴インジケータシート

(57) 【要約】

【課題】放射線照射量を色相の明瞭な変化により表示でき、長期間保存しても退色しないインジケータシートを提供する。

【解決手段】放射線照射量履歴インジケータシートは、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とが、親水性化合物と、放射線増感剤とを含有してなる変色層1を、基材シート2の表面の少なくとも一部に有している。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とが、親水性化合物と、放射線増感剤とを含有してなる変色層を、基材シートの表面の少なくとも一部に有している放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 2】 前記変色層上の一部に、変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 3】 前記変色層が、透明または半透明の保護フィルム層で被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 4】 前記保護フィルム層のいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素を有していることを特徴とする請求項 3 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 5】 前記基材シートが透明または半透明の保護フィルムシートであって、該保護フィルムシートの非観察面に粘着層が付されていることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 6】 前記保護フィルムシートのいずれかの面の一部に、前記変色層の変色前または変色後の色相に近似する色素が付されていることを特徴とする請求項 5 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 7】 前記粘着層に、別な基材シートが接着されていることを特徴とする請求項 6 に記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【請求項 8】 前記基材シートの非観察面に粘着層が付されていることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の放射線照射量履歴インジケータシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医療器具、輸血血液等に照射した放射線量を色の变化で表示させるもので、変化した色が明確に認識できかつ退色しないインジケータシートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】X線、ガンマ線などの放射線処理は、医療器具の滅菌や輸血血液による移植片対宿主病（TA-GVHD）の発症予防等のために行われている。一般に、必要量の放射線が被照射物に照射されたかを調べるには、放射線によって不可逆的に変色する物質を含むインジケータを被照射物の間に混在させ、放射線照射の後、取り出してその変色を確認することにより行っている。

【0003】本出願人はすでに特願平 10-306475 号として、輸血血液への少量の照射量の 15 Gy 程度から、医療用具への多量な照射量の 25,000 Gy 程

度までの広範囲な照射量を表示できるインジケータを出願している。このインジケータは、放射線照射前後の色相の変化が明確であり、簡便かつ的確に放射線照射量を確認することができるが、変色後徐々に退色してしまうため、変色後の色相のままインジケータを長期間保存しておくことができなかった。変色後の色相を記録するためには、写真撮影等を行っておく必要があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、放射線照射量を色相の明瞭な変化により簡便かつ的確に表示でき、長期間保存しても退色しないインジケータシートを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成するためになされた本発明の放射線照射量履歴インジケータシートを実施例に対応する図面により説明すると以下のとおりである。

【0006】放射線照射量履歴インジケータシートは、図 1 に示すように、呈色性の電子供与体有機化合物と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物とが、親水性化合物と、放射線増感剤とを含有してなる変色層 1 を、基材シート 2 の表面の少なくとも一部に有している。

【0007】放射線照射量履歴インジケータシートは、変色層 1 上の一部に、変色層 1 の変色前または変色後の色相に近似する色素 3 を有しているもよい。この色素 3 を含有するインキにより印刷することで好適に実施することができる。

【0008】変色層 1 は、図 2 に示すように、透明または半透明の保護フィルム層 4 で被覆されていることが好ましい。この保護フィルム層 4 は紫外線を遮蔽するためのもので、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、またはポリプロピレン製のフィルム、およびこれらのフィルムに紫外線吸収剤を混入もしくは積層させたものが挙げられる。保護フィルム層 4 で変色層 1 を被覆するには、保護フィルム層 4 に粘着層を設けて貼付することにより好適に実施できる。変色層 1 と基材シート 2 とを、保護フィルム層 4 と粘着層とで挟み込むことにより被覆してもよい。

【0009】保護フィルム 4 は、変色層 1 の全面を被覆したものであってもよく、変色層 1 の一部が外部に曝されて被覆したものであってもよい。

【0010】保護フィルム層 4 のいずれかの面の一部に、変色層 1 の変色前または変色後の色相に近似する色素 3 を有していることが好ましい。

【0011】放射線照射量履歴インジケータシートは、図 3 に示すように、基材シート 2 が透明または半透明の保護フィルムシートであって、保護フィルムシート 2 の非観察面に粘着層 6 が付されているものであってもよ

い。

【0012】保護フィルムシート2のいずれかの面の一部に、変色層1の変色前または変色後の色相に近似する色素3が付されていることが好ましい。保護フィルムシート2には、紫外線を遮蔽するためのもので、例えばポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、またはポリプロピレン製のフィルム、およびこれらのフィルムに紫外線吸収剤を混入もしくは積層させたものが挙げられる。

【0013】粘着層6に、別な基材シート7が接着されているともよい。

【0014】図1、図2に示すように基材シート2の非観察面に粘着層5が付されているともよい。また、図3に示すように基材シート7の非観察面に粘着層8が付されているともよい。粘着層5、6、8の材質としては、ゴム系粘着剤、樹脂系粘着剤、シリコン系粘着剤が挙げられる。粘着層5、6、8には剥離紙が付されているともよい。

【0015】基材シートは、ポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネイトの樹脂製または紙製であることが好ましい。

【0016】具体的には、放射線照射量履歴インジケータシートは以下のようにして製造される。まず媒体100重量部に対し、親水性化合物0.0001~10重量部と、放射線吸収剤および/または放射線励起蛍光剤である放射線増感剤0.1~100重量部とに、呈色性の電子供与体有機化合物0.01~50重量部と、放射線により該電子供与体有機化合物を呈色させる活性種生成有機化合物0.1~50重量部とを混合する。図1に示すように、これを基材シート2に塗布し、変色層1を形成する。変色層1の上に、変色する前の変色層1が示す色相に近似する色素3を含むインキにより、図柄10を印刷すると、放射線照射量履歴インジケータシートが得られる。

【0017】放射線照射量履歴インジケータシートは、放射線処理する際に、被照射物の近傍に置かれ、所定の照射線量が照射されると変色する。放射線照射量履歴インジケータシートは、放射線照射量に依存して変色するので、放射線照射履歴に応じて異なった色相を表示する。インジケータシートが示した所定の色相は、被照射物が所期の放射線量を照射されたことを示している。インジケータシートに、所定の色相を表す標準色を添付しているともよい。

【0018】変色層1の変化した色相は、長期間保存しても退色しない。

【0019】なお、変色層1の構成成分の親水性化合物は、退色を抑制するためのものである。親水性化合物は、保水性または保湿性を有し、カラギーナン、ヒドロキシエチルセルロース、デンプン、ポリビニルアルコールから選ばれる高分子類、リグニンスルホン酸ナトリウム、ソルビット、マンニット、マルトース、プロピレン

グリコール、グリセリン、アルキルアミン、脂肪酸アミド、レシチン、乳酸ナトリウムから選ばれる有機低分子化合物類、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩から選ばれるアニオン性界面活性剤類、第一級乃至第四級アミン塩から選ばれるカチオン性界面活性剤類、ペタイン、アミノカルボン酸、リン酸エステルアンモニウム塩から選ばれる両性界面活性剤類、ポリオキシエチレンエーテル、多価アルコール部分エステル、多価アルコール部分エステル部分エーテル、脂肪族ヒドロキシアリルアミド、アミノキシドから選ばれる非イオン性界面活性剤類、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウム、メタリン酸ナトリウム、ケイ酸塩、金属含水塩から選ばれる無機化合物類のいずれかから選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。アニオン性界面活性剤類のうち、カルボン酸塩としては脂肪酸塩、ナフテン酸塩に代表される金属セッケンが挙げられ、硫酸エステル塩としてはグリセリドの硫酸化油、アルキル硫酸塩、アルキルアルコール硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩が挙げられ、スルホン酸塩としてはアルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩が挙げられ、リン酸エステル塩としてはアルキルリン酸塩、アルキルエーテルリン酸塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩が挙げられる。カチオン性界面活性剤類のうち、第一級乃至第三級アミン塩としてはモノアルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、トリアルキルアミン塩が挙げられ、第四級アミン塩としてはテトラアルキルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩が挙げられる。両性界面活性剤類のうち、ペタインとしてはカルボキシペタイン、スルホペタインが挙げられ、アミノカルボン酸としてはアミノ酸が挙げられる。非イオン性界面活性剤類のうち、ポリオキシエチレンエーテルとしてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールが挙げられ、多価アルコール部分エステルとしてはグリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステルが挙げられ、多価アルコール部分エステル部分エーテルとしてはグリセリンモノエステルのポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシソルビタンモノウレタレートに代表されるソルビタンモノエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールジエステルのポリオキシエチレンエーテルが挙げられ、脂肪族ヒドロキシアリルアミドとしては、脂肪酸のアルカノールアミド、脂肪酸のポリオキシエチレンアミドが挙げられる。無機化合物類のうち、金属含水塩は、結晶水を有する金属塩ならば特に限定されないが、例えば $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 乃至 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が挙げられる。

【0020】呈色性の電子供与体有機化合物がトリフェ

ニルメタンフタリド類、フルオラン類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、ロイコオーラミン類、ローダミンラクタム類、ローダミンラクトン類、インドリン類、およびトリアリールメタン類から選ばれる少なくとも一種類であることが好ましい。トリフェニルメタンフタリド類としてはクリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、フルオラン類としては3-ジエチルアミノベンゾ- α -フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、フェノチアジン類としては3, 7-ビスジメチルアミノ-10-(4'-アミノベンゾイル)フェノチアジン、インドリルフタリド類としては3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1-n-ブチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、ロイコオーラミン類としてはN-(2, 3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミン、N-フェニルオーラミン、ローダミンラクタム類としてはローダミン- β -o-クロロアミノラクタム、ローダミンラクトン類としてはローダミン- β -ラクトン、インドリン類としては2-(フェニルイミノエタンジリデン)-3, 3'-ジメチルインドリン、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー、ベンゾイルロイコメチレンブルー、トリアリールメタン類としてはビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンが挙げられる。この呈色性の電子供与体有機化合物は、通常無色または淡色で、ブレンステッド酸、ルイス酸等の活性種、すなわち電子受容体の作用で発色する性質を有している。活性種生成有機化合物は放射線が照射されると不可逆的に活性種が生じるものであり、ハロゲン基を有する化合物であることが好ましく、具体的には、四臭化炭素、トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホンが挙げられる。放射線増感剤は、バリウム、イットリウム、銀、スズ、ハフニウム、タングステン、白金、金、鉛、ビスマス、ジルコニウム、ユウロピウムの金属、およびこの金属を含む化合物から選ばれる少なくとも一種類の放射線吸収剤であることが好ましく、金属を含む化合物は、たとえば硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩が挙げられる。放射線増感剤は、CaW₄Q₄、MgWO₄、HfP₂O₇で示される塩、ZnS:Aq、ZnCdS:Aq、CsI:Na、CsI:Tl、BaSO₄:Eu²⁺、Gd₂O₃:S:Tb³⁺、La₂O₃:S:Tb³⁺、La₂O₃:S:Tb³⁺、Y₂O₃:S:Tb³⁺、Y₂SiO₅:Ce、LaOBr:Tm³⁺、BaFCl:Eu²⁺、BaFBr:Eu²⁺で示される焼成物から選ばれる少なくとも一種類の放射線励起蛍光剤であってもよい。ZnS:Aqの焼成物は、硫化亜鉛を主成分とし、重金属賦活剤である銀を加えて焼成したものである。他の焼成物も同様にして得られる。

【0021】媒体にはたとえばインキビヒクルが挙げられる。

【0022】このインジケータシートの退色が抑制されるのは、詳細は不明だが以下のメカニズムによるものと推察される。まずインジケータシートに放射線が照射されると、変色層中の放射線増感剤が放射線を吸収・散乱し、光電効果、コンプトン効果、電子を放出した電子対生成の現象、蛍光リン光発光現象を起こし、活性種生成有機化合物からの活性種が生成される。活性種は電子受容性を有しているため、混在している呈色性の電子供与体有機化合物の電荷移動を誘発する。すると電子供与体有機化合物は、その電子密度が変化するため呈色し、これによりインジケータシートが変色する。共存している親水性化合物やその含有水分への放射線照射により生じる水素イオン等の電子受容体が、呈色した電子供与体有機化合物を安定化させるため、退色しなくなる。そのためこのインジケータシートを変色したままの色相で長期間保存することができる。

【0023】このインジケータシートは、5 Gy~25, 000 Gyの広範囲の放射線量を表示させることができる。なお、被照射物の管理すべき放射線照射量に応じて、変色層を組成する上記物質の種類及び配合比を調整することにより、変色後の色相、色の濃淡及び変色速度の調節が可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。図1は、本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例を表す断面である。放射線照射量履歴インジケータシートは、図1に示すように、呈色性の電子供与体有機化合物であるインドリルフタリド類と、活性種生成有機化合物である四臭化炭素と、親水性化合物であるカラギーナンと、放射線増感剤である硫酸バリウムとが媒体に混合されている組成物からなる変色層1を、プラスチック製の基材シートの表面上に有している。変色層1上には、変色層1の色相と近似する色素3を含有するインキによって図柄や文字が印刷されている。図4(a)に示すように、図柄の印刷部分10と非印刷部分11とは、色相が近似している。基材シート2の非観察面は粘着層5を有している。

【0025】放射線照射の際、このインジケータシートを被照射物に貼付し、放射線例えばX線またはガンマ線を照射する。照射が完了したときインジケータシートを取り出す。このときのインジケータシートの状態を図4(b)に示す。放射線の照射により変色層1が呈色するが、図柄印刷部分10ではインキの色相のみが観察され、一方、非印刷部分11では変色層1の変色した色相が観察される結果、図柄印刷部分10が中抜き図柄として現れる。これにより、所定の放射線量が照射されたことが確認できる。変色後のインジケータシートは退色しないので、所定の放射線量が照射できたことを示す証拠として、変色後の色相のまま長期間保存ができる。

【0026】なお、インジケータシートは、図5(c)

に示すように変色層の変色後の色相に近似する色素3を含むインキにより、中抜き図柄を印刷していてもよい。放射線照射前は、図柄印刷部分20と非印刷部分21とは色相が相違しているの、非印刷部分21が中抜き図柄として現れている。このインジケータシートに放射線を照射すると、図5(d)に示すように、非印刷部分21では変色層1の変化した色相が観察され、図柄印刷部分20の色相に近似するため、中抜き図柄が見えなくなる。

【0027】以下に、本発明の放射線照射量履歴インジケータシートを試作した実施例について説明する。

【0028】放射線吸収剤として硫酸バリウム10重量部、親水性化合物としてカラギーナン0.5重量部を水中で攪拌した後、水分を揮発させ、放射線吸収剤と親水性化合物の混合物を作製した。これと、呈色性の電子供与体有機化合物として、インドリルフタリド類であるバーガスクリプトレッドI-6B(チバスペシャルティケミカルズ社製)10重量部、放射線活性剤として四臭化炭素10重量部、媒体としてインキビヒクル(PAS-800インキメジウム:十條化工(株)社製)100重量部を混合して組成物とし、これをポリエチレンフィルム製の基材シートに塗布して、インジケータシートを得た。

【0029】このインジケータシートに、X線照射装置MBR-1520A-2(日立メディコ(株)社製)により15GyのX線を照射し、インジケータシートを取り出して目視により観察したところ、赤色を示していた。さらに照射したインジケータシートを40℃恒温槽内で3週間保存した後、同様に観察したところ、X線照射直後の色相と同様の赤色示していた。また、X線に代

*DS Nordion社製)によるガンマ線をインジケータシートに照射したところ、同一の結果が得られた。

【0030】なお、インジケータシートは、基材シートの非観察面に、剥離紙が付された粘着層を有していてもよい。剥離紙を剥がして対象物に貼り付けてもよい。

【0031】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明の放射線照射量履歴インジケータシートを用いることにより、放射線管理者は輸血血液や医療用具の放射線照射処理の際、照射量が適切であったことを確認することができる。インジケータシートは放射線照射によって明瞭に変色し、その色相は長期間退色しない。そのためインジケータシートは、所定の放射線量が照射できたことを示す証拠として、長期間保存ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例を示す断面図である。

【図2】本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの別な実施例を示す断面図である。

【図3】本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの別な実施例を示す断面図である。

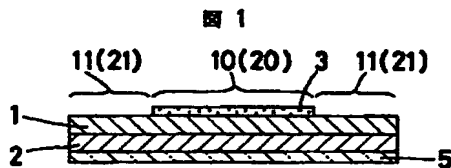
【図4】本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例の使用状態を示す平面図である。

【図5】本発明を適用する放射線照射量履歴インジケータシートの実施例の別な使用状態を示す平面図である。

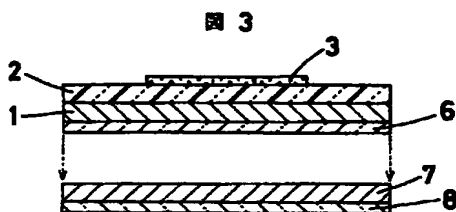
【符号の説明】

1は変色層、2は基材シート、3は色素、4は保護フィルム層、5は粘着層、6は保護フィルム製基材、10は図柄印刷部分、11は非印刷部分、20は中抜き図柄印刷部分、21は非印刷部分である。

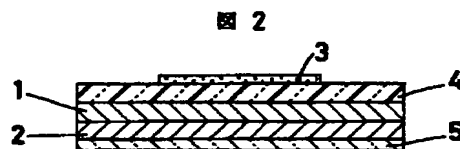
【図1】



【図3】

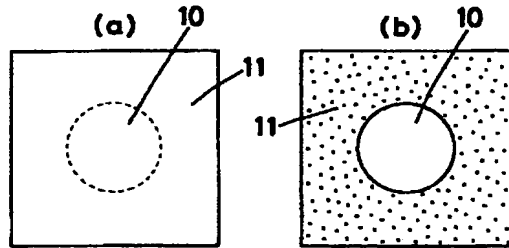


【図2】



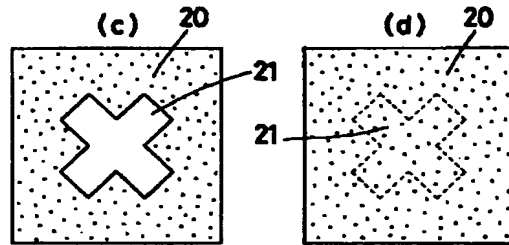
【図4】

図 4



【図5】

図 5



フロントページの続き

(72)発明者 春本 大介
 埼玉県坂戸市泉町3丁目11番7号 パーク
 サイドシティ206号
 (72)発明者 水沢 弘道
 埼玉県鶴ヶ島市富士見4丁目23番5号 マ
 リオン若葉台404

(72)発明者 丹羽 由輝代
 埼玉県川越市霞ヶ関東2丁目8番12号 サ
 ンベア202
 (72)発明者 白瀬 仁士
 埼玉県熊谷市別府4丁目92番1号 サンバ
 ルク301